

3/3

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-314797

(43) 公開日 平成4年(1992)11月5日

| | | | | |
|---------------------------|------|---------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 1 0 M 169/04 | | 9159-4H | | |
| 129/24 | | 8217-4H | | |
| // (C 1 0 M 169/04 | | | | |
| 105: 38 | | | | |
| 129: 24) | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-106399

(22) 出願日 平成3年(1991)4月12日

(71) 出願人 000004341

日本油脂株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

(72) 発明者 高橋 不二夫

兵庫県西宮市東鳴尾町1-1-13-207

(72) 発明者 鶴岡 邦昭

兵庫県尼崎市大庄西町4-12-1

(72) 発明者 静 延彦

兵庫県西宮市池開町9-2-303

(72) 発明者 森 真人

兵庫県尼崎市大庄西町4-12-1

(72) 発明者 前田 一仁

兵庫県尼崎市武庫之荘西2-53-2-301

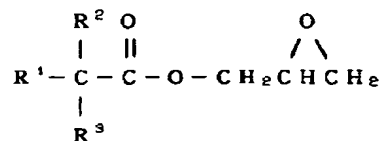
(54) 【発明の名称】 エステル組成物

(57) 【要約】

【構成】 多価アルコールエステルまたは多価アルコールエステルと鉱油もしくは合成油との混合物に一般式化*

* 1で表されるグリシジルエステルを0.01~10重量%添加したエステル組成物。

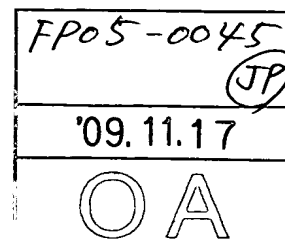
【化1】



(R¹、R²、R³は炭素数1~10の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基またはアルケニル基で、R¹、R²、R³の炭素数合計は3~16である。)

【効果】 本発明のエステル組成物は、エステルの加水分解に由来する酸価の上昇を抑制することにより、金属

部分の腐蝕や磨耗などの悪影響がなく、また潤滑性、電気絶縁性などの特性の低下がない。



1

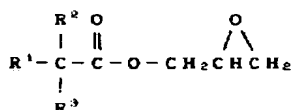
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 100℃における動粘度が1～50 cStである多価アルコールエステルまたは多価アルコールエステルと全量の50重量%以下の鉱油もしくは合成油*

*との混合物に下記一般式1で表わされるグリシジルエステルより選ばれる少なくとも1種を0.01～10重量%添加したエステル組成物。

【化1】



(R¹、R²、R³は炭素数1～10の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基またはアルケニル基で、R¹、R²、R³の炭素数合計は3～16である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はエステル組成物に関し、詳しくはエステルの加水分解に由来する酸価の上昇を抑制したエステル組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】エステルは、ナフテン系鉱油やアルキルベンゼン系油、ポリエーテル系油に比べて、潤滑性および電気絶縁性などにおいて優れた特性を持っている。しかし、エステルは水分の存在下では加水分解する欠点があり、加水分解によって生じた遊離のカルボン酸は金属部分を腐蝕させ、摩耗させるなどの重大な悪影響を及ぼし、また加水分解により性能の低下をきたす。特に電気冷蔵庫などの冷凍機油として用いる場合、高温で10～20年の長期間にわたり密閉系で使用されるので、エステルの加水分解に起因する悪影響と特性の低下は特に問題となる。特開昭59-91198号公報、特開昭62-292895号公報には、冷凍機油にアクリル酸グリシジルエステルなどのグリシジルエステルを添加することが開示されているが、これらもエステルであるので加※30

※水分解は避けられない。

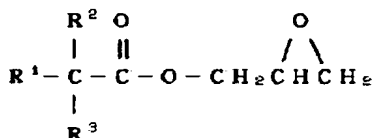
【0003】

【発明が解決しようとする課題】エステルを使用する場合、加水分解は避けられない問題である。この加水分解を防ぐには、エステルの水分濃度を極力低く保つことが有効であるが、実用上は困難である。本発明は、加水分解安定性に優れた特定のグリシジルエステルを添加して、エステルの加水分解に起因する酸価の上昇を抑制することにより、悪影響および特性の低下のないエステル組成物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、100℃における動粘度が1～50 cStである多価アルコールエステルまたは多価アルコールエステルと全量の50重量%以下の鉱油もしくは合成油との混合物に下記一般式2で表されるグリシジルエステルより選ばれる少なくとも1種を0.01～10重量%添加したエステル組成物である。

【化2】



(R¹、R²、R³は炭素数1～10の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基またはアルケニル基で、R¹、R²、R³の炭素数合計は3～16である。)

【0005】本発明に使用する多価アルコールエステルは、プロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどの短鎖グリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどのネオペンチルポリオールからなる群より選ばれる少なくとも1種と三級カルボン酸、二級カルボン酸、一般カルボン酸の飽和または不飽和のモノカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種とを反応させて得られる100℃における動粘度が1～50 cStの多価アルコールエステルである。

【0006】多価アルコールエステルと混合して使用する鉱油または合成油は、一般に潤滑油として用いられるナフテン系、パラフィン系などの鉱油またはポリエーテル系、アルキルベンゼン系、ポリオレフィン系などの合成油であり、その混合量は全量の50重量%以下で、混合物は100℃において1～50 cStの動粘度を有するように選定する。

【0007】本発明に使用するグリシジルエステルはエピクロロヒドリンと相当するカルボン酸またはそのアルカリ金属塩とを反応させて得られる。カルボン酸としては炭素数5～18の三級カルボン酸である。炭素数が上記の限定範囲より小さいとエステル組成物に対する溶解

性が十分でなく、また、場合によっては皮膚刺激性を有することがあり、大きいとグリシジルエステルをエステル組成物に溶解させた場合に低温下で白濁を生じることがある。

【0008】三級カルボン酸の具体的な例としては、2, 2-ジメチルプロパン酸、2, 2-ジメチルブタン酸、2, 2-ジメチルペンタン酸、2, 2-ジメチルヘキサン酸、2, 2-ジメチルヘプタン酸、2, 2-ジメチルオクタン酸、2-メチル-2-エチルブタン酸、2-メチル-2-エチルペンタン酸、2-エチル-2, 3, 3-トリメチルブタン酸、2, 2, 3, 3-テトラメチルペンタン酸、2, 2, 3, 4-テトラメチルペンタン酸、2-エチル-2, 3, 3, 5, 5-ペンタメチルペンタン酸、2, 4, 4-トリメチル-2-tert-ペンチルペンタン酸、2-イソペンチル-2, 4, 4-トリメチルペンタン酸、2-イソプロピル-2, 3, 5, 5-テトラメチルヘキサン酸、2, 2-ジメチルヘキサデカン酸、2, 2-ジブチルデカン酸などがあげられ、1種または2種以上を混合して使用してもよい。

【0009】本発明におけるグリシジルエステルの添加量は0.01~10重量%、好ましくは0.2~8重量%である。0.01重量%未満では、目的とする効果を得ることができない。10重量%を超えるとエステル組成物が低温で白濁する場合があり、また経済的でない。

【0010】

*

*【発明の効果】本発明のエステル組成物は、エステルの加水分解によって生成する遊離のカルボン酸がグリシジルエステルと反応することにより酸価の上昇が抑制され、金属部分の腐蝕や磨耗などの悪影響がなく、また潤滑性、電気絶縁性などの特性の低下がないエステル組成物である。本発明のエステル組成物は、長期間にわたり密閉系で使用される冷凍機油に適しており、特に水素含有フロン冷媒を使用する冷凍機油に適している。そのほか、電気絶縁油、タービン油、作動油、空気圧縮機油など種々の分野に使用することができる。

【0011】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により具体的に説明する。多価アルコールエステルの合成：1リットルの攪拌機付きガラス製四つ口フラスコに温度計、窒素吹き込み管および冷却管を装着した懸垂管を付し、表1に示した組成の原料500gとエステル化触媒としてp-トルエンスルホン酸1.5gをとり、200℃で20時間、生成した水を除去しながら反応した。得られた反応生成物を5%の水酸化カリウム水溶液で洗い、水洗をしたのち、95℃、20mmHgで1時間脱水し、さらに濾過を行なって表1のa~eのエステルを得た。水酸基とカルボキシル基の当量比は、全て、1.0:1.1である。表1に、a~eのエステルの原料のアルコールおよびカルボン酸の種類、エステルの酸価、水酸基価、粘度および鉱油と合成油の粘度を示した。

【表1】

| 記号 | 種類 | 多価アルコール | カルボン酸 (重量%) | 酸 価 (mgKOH/g) | 水酸基価 (mgKOH/g) | 粘度 100℃ (cSt) |
|----|------|-------------|------------------------------------|------------------|-------------------|---------------------|
| a | エステル | グリセロール | 2-エチルヘキサン酸 (100) | 0.07 | 3.1 | 2.0 |
| b | " | トリメチロブタン酸 | 2-エチルヘキサン酸 (35) 4-メチルペンタン酸 (65) | 0.05 | 1.5 | 5.7 |
| c | " | トリメチロブタン酸 | 4-メチルペンタン酸 (52) 7-メチルオクタン酸 (18) | 0.09 | 18.8 | 11.2 |
| d | " | トリメチロブタン酸 | 4-メチルペンタン酸 (84) 7-メチルオクタン酸 (16) | 0.08 | 20.5 | 21.3 |
| e | " | ヘキサリスリット | 4-メチルペンタン酸 (65) 2-エチルヘキサン酸 (35) | 0.08 | 2.0 | 4.0 |
| f | 鉱油 | 市販ナフテン系 | | | | 5.4 |
| g | 合成油 | 市販アルキルベンゼン系 | | | | 3.8 |

【0012】グリシジルエステルの合成：

50 温度計、還流管、滴下ロートを装着した2リットルの攪

拌機付きガラス製四つ口フラスコにエピクロルヒドリン 1.08モル、トリエチルブチルアンモニウムクロリド 0.01モルとトルエン200mlをとり、60℃で原料カルボン酸1モルを2時間にわたって滴下し、同温度で1時間反応したのち、8%の水酸化ナトリウム水溶液 550gを2時間にわたって滴下し、さらに同温度で1時間反応を続けた。反応終了後に水層を除去したのち、*

*反応生成物を水洗し、無水芒硝で乾燥し、溶媒を減圧下で除去し、さらに減圧下で蒸留して表2に示すイ～チのグリシジルエステルを得た。表2に実施例および比較例に使用したグリシジルエステルの種類およびそれらのオキシラン酸含量を示した。

【表2】

| 記号 | グリシジルエステル | オキシラン酸含量 (%) |
|----|----------------------------------|--------------|
| イ | 2,2-ジメチルプロパン酸 グリシジルエステル | 10.0 |
| ロ | 2,2-ジメチルブタン酸 グリシジルエステル | 9.4 |
| ハ | 2,2-ジメチルペンタン酸 グリシジルエステル | 8.6 |
| ニ | 2,2-ジメチルオクタン酸 グリシジルエステル | 7.2 |
| ホ | 2,2,3,4-テトラメチルペンタン酸 グリシジルエステル | 7.5 |
| ヘ | 2,2-ジブチルデカン酸 グリシジルエステル | 4.9 |
| ト | アクリル酸グリシジルエステル | 12.6 |
| チ | ヘキサノ酸グリシジルエステル | 9.5 |

【0013】加水分解試験：

表3に示した基油を温度40℃、湿度90%に保った恒温恒湿槽に入れ、基油の水分濃度を2000ppm以上にしたのち、室温で窒素ガスを吹き込み、基油の溶存酸素濃度を0.1ppm以下、水分濃度を約1500ppmに調整し、これに表3に示す量の表2の添加剤を添加した。つぎに内容量10ミリリットルのガラス製耐圧

アンプルに試料5ミリリットルを窒素雰囲気下で入れ、アンプル内を減圧し、減圧状態を保ちながら封管した。封管したアンプルを180℃で400時間加熱したのち、酸価を測定した。これを試験前の酸価とともに表3に示した。

【表3】

| | 番 号 | エ ス テ ル 組 成 物 | | 酸 価 (mgKOH/g) | |
|-------------|--------|--------------------|-----------|---------------|------|
| | | 基 油 (水分 : ppm) | 添加剤 (重量%) | 試験前 | 試験後 |
| 実 施 例 | 1 | a (1476) | イ (1.0) | 0.07 | 0.07 |
| | 2 | b (1628) | ロ (1.5) | 0.05 | 0.06 |
| | 3 | c (1642) | ハ (2.0) | 0.09 | 0.11 |
| | 4 | d (1494) | ニ (4.0) | 0.08 | 0.10 |
| | 5 | e (1441) | ホ (-) | 0.08 | 0.10 |
| | 6 | b (1628) | ヘ (8.0) | 0.05 | 0.07 |
| | 7 | b + f (4:1) (1474) | ハ (2.0) | 0.04 | 0.05 |
| | 8 | b + g (4:1) (1584) | ハ (2.0) | 0.04 | 0.05 |
| 比 較 例 | 9 | a (1476) | — | 0.07 | 5.19 |
| | 10 | b (1628) | — | 0.05 | 5.49 |
| | 11 | c (1642) | — | 0.09 | 5.83 |
| | 12 | d (1494) | — | 0.08 | 4.98 |
| | 13 | e (1441) | — | 0.08 | 5.06 |
| | 14 | b (1628) | ト (2.0) | 0.05 | 1.80 |
| | 15 | b (-) | チ (2.0) | 0.05 | 1.53 |
| | 16 | b + f (4:1) (1474) | — | 0.04 | 4.95 |
| | 17 | b + g (4:1) (1584) | — | 0.04 | 5.01 |

【0014】表3から、本発明のエステル組成物は比較例と比べて、水分の存在下においてもエステルの加水分解によって生成する遊離のカルボン酸に由来する酸価の上昇がほとんど認められない。エステルの加水分解によ

り生じる金属部分の腐蝕、磨耗などの悪影響および潤滑性、電気絶縁性などの特性の低下がないエステル組成物であることが明らかである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

C10N 20:02
30:00
30:12
40:16

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 8217-4H